



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 42 07 057 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 42 07 057.0
㉑ Anmeldetag: 6. 3. 92
㉒ Offenlegungstag: 9. 9. 93

⑤① Int. Cl.⁵:
C 08 J 9/14
C 08 K 5/04
C 08 L 79/08
C 08 L 71/10
C 08 L 65/00
C 08 L 81/06
C 08 L 81/10
B 29 C 67/22
// (C08K 5/04,
5:05)C08K 5:06,5:07,
5:10,5:15

DE 42 07 057 A 1

⑦① Anmelder:
Röhm GmbH, 64293 Darmstadt, DE

⑦② Erfinder:
Behrens, Friedrich-Otto, 3008 Garbsen, DE; Deseke,
Otto, 3160 Lehrte, DE; Meyke, Joachim, 3000
Hannover, DE; Numrich, Uwe, 6108 Weiterstadt, DE;
Vetter, Heinz, 6101 Roßdorf, DE

⑤④ Verfahren zum Aufschäumen von hochschmelzenden aromatischen Kunststoffen

⑤⑦ Hochschmelzende aromatische Kunststoffe, insbesondere solche, die durch Ether-Sauerstoffatome und durch Ketongruppen, Sulfongruppen oder Imidgruppen verbundene aromatische Kerne enthalten, werden nach dem Direktbegasungsverfahren unter Verwendung eines sauerstoffhaltigen aliphatischen Treibmittels extrusionsgeschäumt, indem der Kunststoff geschmolzen und die Schmelze oberhalb der Glasübergangstemperatur des reinen Kunststoffes unter Druck mit dem Treibmittel vermischt und die Mischung unter Aufrechthaltung des Druckes bis unter die Schmelztemperatur des reinen Kunststoffes auf eine Temperatur abgekühlt wird, bei der sie noch schmelzflüssig ist, und die abgekühlte Mischung durch Entspannung aufgeschäumt wird.

DE 42 07 057 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 07. 93 308 036/243

8/54

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufschäumen von hochschmelzenden aromatischen Kunststoffen nach dem sogenannten Direktbegasungsverfahren.

Stand der Technik

Das genannte Verfahren wird gemäß EP-A 4 17 405 zum Aufschäumen von Polystyrol angewendet. Bei diesem Verfahren wird in einem ersten Extruder oder einer ersten Extruderzone Polystyrol aufgeschmolzen und die Schmelze unter hohem Druck mit einem Treibmittel vermischt. Da das Treibmittel die Schmelztemperatur des Polystyrols herabsetzt, kann die treibmittelhaltige Schmelze bis in die Nähe der Erweichungstemperatur des reinen Polystyrols abgekühlt werden, ohne daß sie ihre Fließfähigkeit verliert. Bei der Entspannung der abgekühlten Schmelze an der Extrusionsdüse schäumt das Material auf und erstarrt zu einem Schaumstoff. Die Erstarrung wird einerseits durch die Abkühlung beschleunigt, die durch die Verdampfung des Treibmittels bewirkt wird, andererseits dadurch, daß die weichmachende Wirkung des Treibmittels entsprechend seiner Verdampfung abnimmt.

Dieses Verfahren läßt sich nicht ohne weiteres auf Kunststoffe mit höherer Schmelztemperatur übertragen. Nach EP-A 2 96 408 gelingt die Herstellung von geschäumten Konstruktionskunststoffen (engineering plastics), wie Polycarbonaten, Polyestern, Polysulfonen oder Polyphenylenether, nach dem Direktbegasungsverfahren, wenn man bestimmte Treibmittel verwendet. Sie dürfen bei Raumtemperatur in dem Kunststoff nicht löslich sein, müssen aber bei erhöhter Temperatur im Verarbeitungsbereich des Kunststoffes löslich sein. Beispiele geeigneter Treibmittel zum Verschäumen von Polyphenylenether/Polystyrol-Legierungen sind aliphatische Kohlenwasserstoffe und Fluorchlorkohlenwasserstoffe.

Für noch höher schmelzende Kunststoffe, wie Polyetherimide, erwies sich das Direktbegasungsverfahren als nicht mehr anwendbar. Während man dort Treibmittel verwendet, die bei Raumtemperatur mit dem Kunststoff unverträglich und bei der Glasübergangstemperatur damit verträglich sind, werden nach EP-A 3 73 402 zum Aufschäumen von Polyetherimid-Kunststoffen in einem zweistufigen Verfahren Treibmittel mit der entgegengesetzten Verträglichkeits-Charakteristik verwendet; sie müssen bei Raumtemperatur in dem Kunststoff löslich, aber bei der Glasübergangstemperatur darin unlöslich sein. Ihr Siedepunkt soll unterhalb der Glasübergangstemperatur der treibmittelhaltigen Mischung liegen. Geeignet sind sauerstoffhaltige aliphatische Flüssigkeiten, wie Ester oder Ketone, insbesondere Aceton. Man läßt das Treibmittel bei einer Temperatur unterhalb der Glasübergangstemperatur in den Kunststoff eindiffundieren und erhält ein durch Erhitzen in einer getrennten Verarbeitungsstufe schäumbares Material.

Nach EP-A 4 11 437 wird ein Granulat von Polyetherimiden oder Polyarylethersulfonen mit einem solchen Treibmittel im Extruder dicht unterhalb der Glasübergangstemperatur des Kunststoffes vermischt, wobei es aufschmilzt. Die Schmelze wird unter Wasser extrudiert, so daß durch spontane Abkühlung die Aufschäumung verhindert wird. Läßt man die extrudierte Mischung ohne spontane Abkühlung expandieren, so entsteht unmittelbar ein Schaumstoff.

Sowohl bei dem Direktbegasungsverfahren als auch bei dem zweistufigen Schäumverfahren entstehen Schaumstoffe von geringer bis mittlerer Dichte. Schaumstoffe niedriger Dichte, d. h. bis etwa 50 kg/m^3 , haben geringe mechanische Festigkeit und eignen sich beispielsweise als Wärmeisulationsmaterial. Schaumstoffe im mittleren Dichtebereich von 50 bis 150 kg/m^3 werden vorzugsweise zu Schichtwerkstoffen laminiert. Für hochbeanspruchte Lamine, beispielsweise für den Flugzeugbau, werden Schaumstoffe höherer Dichte im Bereich von 150 bis 300 kg/m^3 verlangt. Derartige Schaumstoffe sind aus hochschmelzenden aromatischen Kunststoffen nach den bekannten physikalischen Schäumverfahren nicht herstellbar.

Aufgabe und Lösung

Hochschmelzende aromatische Kunststoffe sind hochwertige Werkstoffe. Schaumstoffplatten von mittlerer bis höherer Dichte aus diesen Kunststoffen werden zur Herstellung von Schichtverbundwerkstoffen verwendet. Zu diesem Zweck werden Deckschichten aus Metall oder Kunststoffen, wie Epoxidharzen, Polyesterharzen oder Thermoplasten aufgebracht, die auch faserverstärkt sein können. Für die Verwendung im Flugzeugbau müssen die verwendeten Schaumstoffe die Brandschutzvorschriften für die Inneneinrichtung der Räume nach FAR 25.853 erfüllen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein physikalisches Schäumverfahren für hochschmelzende aromatische Kunststoffe zu entwickeln, das wahlweise sowohl die Herstellung von Schaumstoffen im mittleren und als auch im höheren Dichtebereich gestattet.

Überraschenderweise gelingt dies beim Direktbegasungsverfahren mit sauerstoffhaltigen aliphatischen Treibmitteln, die sonst nur in zweistufigen Schäumverfahren eingesetzt werden und von denen bekannt ist, daß sie sich im Bereich der Glasübergangstemperatur in dem Kunststoff nicht mehr lösen. Erfindungsgemäß wird der Kunststoff geschmolzen und die Schmelze oberhalb der Glasübergangstemperatur des reinen Kunststoffes unter Druck mit dem Treibmittel vermischt und die Mischung unter Aufrechterhaltung des Druckes bis unter die Schmelztemperatur des reinen Kunststoffes auf eine Temperatur abgekühlt, bei der sie noch schmelzflüssig ist, und die abgekühlte Mischung durch Entspannung aufgeschäumt.

Das Verfahren der Erfindung gestattet es, unter Verwendung der gleichen Schäumvorrichtung die Treibmittelmenge und die Verarbeitungsbedingungen so einzustellen, daß wahlweise Schaumstoffe im Dichtebereich von 50 bis 300 , vorzugsweise 100 bis 250 kg/m^3 entstehen. Darin ist das erfindungsgemäße Verfahren den älteren physikalischen Schäumverfahren überlegen, die nur die Variation zwischen niedrigen und mittleren Dichten,

jedoch nicht die Herstellung von Schaumstoffen mittlerer bis höherer Dichte zulassen.

Ausführung der Erfindung

Die erfindungsgemäß verarbeiteten hochschmelzenden aromatischen Kunststoffe haben Glasübergangstemperaturen über 170°C und sind erst bei Temperaturen über 300°C thermoplastisch extrudierbar. Typische Kunststoffe dieser Gruppe enthalten aromatische Kerne, insbesondere Phenylengruppen, die zum Teil durch Ether-Sauerstoffatome und zum anderen Teil durch Ketogruppen, Sulfongruppen oder Imidgruppen verbunden sind. Sie werden auch als hochwärmeformbeständige Konstruktionswerkstoffe (high performance plastics) bezeichnet.

Bevorzugte thermoplastische Kunststoffe dieser Art sind

Polyetherimide (PEI)

Polyethersulfone (PES)

Polyetherketone (PEK)

Polyether-etherketone (PEEK)

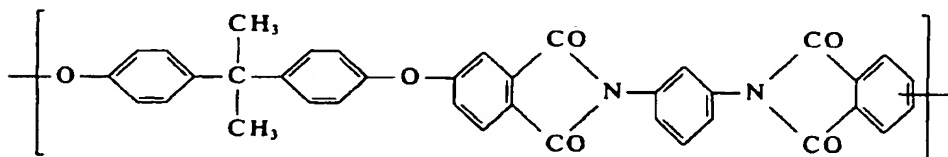
Polyetherketon-ketone (PEKK)

Polyethersulfonamid (PESA).

Um hohe Schaumstoff-Festigkeit zu erreichen, können Kunststoffe mit flüssig-kristallinen Eigenschaften (LCP) verwendet bzw. mitverwendet werden. Struktur, Eigenschaften und Herstellung der genannten Kunststoffe sind allgemein bekannt; vgl. "Kunststoff-Kompodium" von A. Franck und K. Biederbick, Vogel Buchverlag Würzburg, 1988. Verträgliche Gemische verschiedener Polymerer können ebenfalls als Kunststoff eingesetzt werden.

Für die Variation der Schaumstoffdichte über einen weiten Bereich erweist es sich als vorteilhaft, wenn der Kunststoff einen möglichst breiten Erstarrungsbereich hat. Das ist vor allem bei geringer oder fehlender Kristallisationsneigung der Fall, während Kunststoffe mit ausgeprägter Kristallisationsneigung bei der Abkühlung aus der Schmelze infolge von Kristallitbildung schnell aus dem schmelzflüssigen in einen starren Zustand übergehen. Die Kristallisationsneigung hängt stark von der Struktur des Polymeren ab und wird durch eine hohe Regelmäßigkeit gefördert. Seitenketten, die durch trifunktionelle Monomerkomponenten oder durch Substituenten tragende difunktionelle Monomerkomponenten hervorgerufen sein können, vermindern die Kristallisationsneigung. Ebenso trägt die Verwendung einer Mehrzahl unterschiedlicher Monomerkomponenten dazu bei. Auch Mischungen verschiedener verträglicher Kunststoffe (blends) neigen weniger zur Kristallisation als die zugrundeliegenden reinen Kunststoffe.

Besonders bevorzugt sind Polyetherimide; ihr Aufbau ist in der EP-A 3 73 402 eingehend beschrieben. Von technischer Bedeutung ist vor allem das von der General Electric Comp. unter der Handelsbezeichnung "UL-TEM" vertriebene Produkt, dessen Struktur durch die wiederkehrende Einheit



gekennzeichnet ist.

Im Gegensatz zu aliphatischen Kohlenwasserstoffen, Chlor- und Fluorchlorkohlenwasserstoffen, die unpolar sind, zeichnen sich die erfindungsgemäß eingesetzten Treibmittel infolge ihres Gehaltes von wenigstens einem Sauerstoffatom im Molekül durch eine erhöhte Polarität aus. Auch wenn sie nach der EP-A 3 73 402 gegenüber PEI nur bei niedrigen Temperaturen als verträglich, bei der Glasübergangstemperatur jedoch als unverträglich gelten, sind sie bei der Schmelztemperatur wieder verträglich, was an der Verminderung der Glasübergangstemperatur der entstehenden Mischung gegenüber dem zugrundeliegenden reinen Kunststoff zu erkennen ist. Die treibmittelhaltige Mischung kann unter die Schmelztemperatur des reinen Kunststoffes abgekühlt werden, ohne daß sie ihre Fließfähigkeit verliert.

Die Eignung als Treibmittel setzt voraus, daß sein Siedepunkt unter dem Druck, bei dem die Schmelze aufgeschäumt wird, in der Regel bei Atmosphärendruck, unterhalb der Glasübergangstemperatur der treibmittelhaltigen Schmelze liegt. Bei der Entspannung verdampft das Treibmittel und bewirkt durch den Entzug der Verdampfungswärme eine rasche Abkühlung der Schmelze. Gleichzeitig steigt ihre Erstarrungstemperatur an, weil die weichmachende Wirkung des Treibmittels entsprechend ihrer Verdampfung verlorengeht. Beide Effekte addieren sich zu einer raschen Erstarrung des Schaumstoffes nach Beginn der Expansion. Nach der Erstarrung des Schaumstoffes ist die Abnahme des Dampfdruckes des Treibmittels nicht mehr nachteilig. Ein möglichst niedrig liegender Siedepunkt des Treibmittels hat den Vorteil, daß es rasch verdunstet und in den Poren durch eindiffundierende Luft ersetzt wird. Dadurch übt es keine weichmachende Wirkung auf die Zellstruktur aus.

Zu den geeigneten Treibmitteln gehören

aliphatische Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropylalkohol, Butanole,

aliphatische Ketone, wie Aceton oder Methyläthylketon,

aliphatische Ester, wie Methyl- oder Ethylacetat,

aliphatische oder cycloaliphatische Ether, wie Tetrahydrofuran.

Auch Gemische verschiedener Treibmittel können verwendet werden. Je nach der gewünschten Dichte wird

das Treibmittel in einer Menge von 0,5 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5, besonders bevorzugt 1,5 bis 4 Gew.-%, eingesetzt.

Wie bei anderen Schäumverfahren, ist es auch beim Verfahren der Erfindung vorteilhaft, den Schäumvorgang durch sogenannte Nukleierungsmittel zu unterstützen. Sie bewirken die Entstehung einer großen Zahl von Poren am Beginn des Schäumprozesses und tragen zu einer feinen und gleichmäßigen Porenstruktur bei. Eine Vielzahl von Zusatzstoffen kann als Nukleierungsmittel dienen, z. B. kleine Mengen (z. B. 0,2 bis 2 Gew.-%, bez. auf den Kunststoff) an feinteiligen, unter den Verfahrensbedingungen unschmelzbaren Feststoffen, wie Talkum oder Silikagel, oder feste Zusätze, die der Verbesserung der Brandbeständigkeit dienen, wie Zinkborat, ferner inerte Gase, wie Stickstoff oder Edelgase, die beim Einmischen des Treibmittels unter hohem Druck (z. B. 60 bis 250 bar) in die Kunststoffschmelze eingebracht werden, oder chemische Treibmittel, wie Gemische aus Natriumbicarbonat und Citronensäure, sowie geringe Anteile eines mit dem Kunststoff nicht verträglichen Kunststoffes, wie schlagzähes Polystyrol, wenn er als feinteilige getrennte Phase darin vorliegt.

Der zu verschäumende Kunststoff wird zweckmäßigerweise in feinteiliger Form mit dem pulverförmigen Nukleierungsmittel, beispielsweise in einem Taumelmischer, vorgemischt und die Mischung in den Einzugsrichter eines Mischextruders gegeben. Zum Mischen eignen sich Ein- oder Zweischneckenextruder, in denen der Kunststoff durch die Walkleistung und durch Mantelbeheizung aufgeschmolzen wird. In dem Bereich, wo der Kunststoff schon als Schmelze vorliegt, wird eine Druckzone mit relativ flach geschnittenen Schneckengängen gebildet. Die Gänge werden durch die Kunststoffschmelze vollständig ausgefüllt, so daß ein druckdichter Verschluss gegen den Einzugsraum entsteht. In oder nach der Druckzone kann ein gasförmiges Nukleierungsmittel, das neben oder anstelle des festen Nukleierungsmittels verwendet wird, eingepreßt werden.

Anschließend wird unter einem Druck, der höher als der Schmelzedruck liegt, das flüssige Treibmittel eingepreßt und mit der Schmelze vermischt. Vorzugsweise enthält die Extruderschnecke in diesem Bereich geeignete Mischorgane, wie auf den Schneckenschaft aufgesetzte Mischnocken. Die Schmelztemperatur beträgt in diesem Bereich in der Regel über 280°C, vorzugsweise 300 bis 350°C. Der Schmelzedruck kann z. B. 50 bis 150 bar betragen. Das Treibmittel wird vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Kunststoffes, eingesetzt. Die Schaumstoffdichte nimmt mit steigendem Treibmittelgehalt ab; so entstehen mit Mengen von 2 bis 5 Gew.-% Schaumstoffe mittlerer Dichte und mit Mengen von 1 bis 4 Gew.-% Schaumstoffe höherer Dichte. Für die entstehende Schaumstoffdichte sind jedoch noch weitere Verfahrensparameter von Bedeutung.

Sobald die Schmelze mit dem Treibmittel ausreichend homogenisiert ist, wird sie unter Druck abgekühlt. Die Abkühlung vermindert den Dampfdruck des Treibmittels und erhöht die Viskosität der Schmelze. Je weiter die Schmelze abgekühlt wird, umso höher liegt die Dichte des bei der Entspannung entstehenden Schaumstoffes. Um Dichten im mittleren bis höheren Bereich zu erreichen, wird um 50 bis 80 K abgekühlt. Bei unzureichender Abkühlung ist der Druck des Treibmittels so hoch, daß die Expansion schon innerhalb des Düsenkanals beginnt. Dabei nimmt die Temperatur der Schmelze ab und ihre Viskosität zu, so daß die weitere Expansion behindert wird. Man erreicht eine höhere Expansion, wenn stärker abgekühlt wird und die Expansion erst bei der Entspannung der Schmelze am Düsenaustritt einsetzt. Wird zu stark abgekühlt, so reicht der Treibdruck zur vollen Ausschäumung nicht aus. Die optimale Schmelztemperatur muß daher sorgfältig ermittelt und gleichbleibend eingestellt werden.

Die Abkühlung erfolgt zweckmäßig in einem Extruderabschnitt, der mit einem durchströmbaren Kühlmantel umgeben ist. Auch die Schnecke kann von einem Kühlmittel durchströmt werden. Die Kühlzone befindet sich entweder in der zweiten Hälfte der Extruderlänge oder in einem separaten Kühlextruder, in den die heiße Schmelze aus dem Mischextruder unter Druck eingeleitet wird.

Am Austrittsende verengt sich der Innenraum des Extruders zu einer Austrittsdüse. Die den Düsenmund umgebende Außenfläche kann mit einem abweisenden Material, z. B. Polytetrafluorethylen, belegt sein, damit die expandierende Schmelze nicht anhaftet. Die Düsenweite beeinflusst den Schmelzedruck und sollte so bemessen sein, daß sich ein über dem Dampfdruck des Treibmittels liegender Schmelzedruck bis zum Austrittspunkt aufrechterhalten läßt. Unmittelbar nach dem Austritt aus der Düse expandiert die Schmelze. Der Schaumstoffstrang erstarrt infolge der Abkühlung und der Verdampfung des Treibmittels kurz nach der Expansion. Runddüsen ergeben zylindrische Schaumstränge, bei Anwesenheit eines Düsenkerns rohrförmige Stränge, die vor dem Erstarren aufgeschnitten und zu einer flachen Bahn ausgebreitet werden können. Vorzugsweise werden zur Herstellung von flachen Schaumstoffbahnen Breitschlitzdüsen verwendet.

Typische Verfahrensbedingungen gehen aus der nachfolgenden Tabelle hervor. Es wurden folgende Kunststoffe verwendet:

PEI — Polyetherimid "ULTEM® 1010", Hersteller General Electric Plastics Co.

PEKK — Polyetherketonketon "DECLAR®", Hersteller Du Pont Co.

PES — Polyethersulfon "ULTRASON® E 3000", Hersteller BASF AG.

Alle Kunststoffe wurden mit 0,4 Gew.-% Talkum vermischt. Als Treibmittel wurden verwendet:

EtOH — Ethanol

Ac — Aceton

Etac — Ethylacetat.

Es wurde ein Einschneckenextruder mit einem Schneckendurchmesser von 90 mm und einer Zylinderlänge von 22 D (1980 mm) verwendet und eine Drehzahl von 30 U/min eingestellt. Der Kunststoff-Durchsatz betrug 61 bis 63 kg/Stunde. Die Schmelze wurde durch eine 1 mm weite und 200 mm breite Schlitzdüse extrudiert.

Tabelle

Beispiel Nr.	1	2	3	4	5	6	
Kunststoffart	PEI	PEI	PEI	PEI	PES	PEKK	5
Durchsatz [kg/h]	61	61	63	63	62	62	
Treibmittel	EtOH	EtOH	Ac	Etac	EtOH	Etac	10
Treibmittelmenge bez. auf den Durchsatz [G%]	2,1	2,6	2,1	2,1	2,1	2,1	15
Aufschmelz- temp. [°C]	340	340	340	340	345	330	
Schmelzezustand am Treibmittel- zusatzort							20
Temp. [°C]	330	330	330	330	335	325	
Druck [bar]	65	65	72	84	77	74	25
Schmelzezustand vor Düsenaustritt							
Temp. [°C]	257	257	256	252	273	275	30
Druck [bar]	83	83	82	76	78	88	
Schaumstoff							
-dichte [kg/m ³]	185	139	185	191	196	172	35
-dicke [mm]	12	14	11	11	11	10	

In allen Fällen waren die entsprechenden Schaumstoffe feinporig und geschlossen zellig und die Poren kugelförmig.

Brandverhalten:	Beispiel 4	Beispiel 5	
Entflammbarkeit nach FAR 25.853 (b)	+	+	45
Rauchdichte nach FAR 25.853 (a-1)			
bzw. nach ATS 1000.001	+	+	50
Wärmeentwicklung nach FAR 25.853 (a-1)			
HRR [kW/m ³]	37	48	55
HR [kW mm/m ²]	53	55	
Toxizität	+	+	

Das Zeichen + bedeutet, daß die Testanforderungen erfüllt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Aufschäumen von hochschmelzenden aromatischen Kunststoffen durch Herstellen einer homogenen Mischung aus dem Kunststoff und einem sauerstoffhaltigen aliphatischen Treibmittel und Expansion der Mischung im thermoplastischen Zustand, dadurch gekennzeichnet, daß der Kunststoff geschmolzen und die Schmelze oberhalb der Glasübergangstemperatur des reinen Kunststoffes unter Druck mit dem Treibmittel vermischt und die Mischung unter Aufrechterhaltung des Druckes bis unter die

Schmelztemperatur des reinen Kunststoffes auf eine Temperatur abgekühlt wird, bei der sie noch schmelzflüssig ist, und daß die abgekühlte Mischung durch Entspannung aufgeschäumt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein aromatischer Kunststoff verarbeitet wird, der durch Ether-Sauerstoffatome und durch Ketogruppen, Sulfongruppen oder Imidgruppen verbundene aromatische Kerne enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein thermoplastischer Polyetherimid-, Polyethersulfon- oder Polyetherketonketon-Kunststoff verarbeitet wird.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein Treibmittel mit einer Siedetemperatur (bei Normaldruck) unter 250°C verarbeitet wird.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Treibmittel ein aliphatischer Alkohol, ein aliphatisches Keton, ein aliphatischer Ether, ein aliphatischer Ester oder ein Gemisch aus diesen eingesetzt wird.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß 0,5 bis 10 Gew.-% des Treibmittels, bezogen auf das Gewicht des Kunststoffes, eingesetzt werden.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung aus dem Kunststoff und dem Treibmittel unter Druck auf eine Temperatur T abgekühlt wird, die mindestens 10 K über der Glasübergangstemperatur des reinen Kunststoffes liegt.